

602. F. Krafft und W. Rosiny: Ueber Reindarstellung der hochmolekularen Säureanhydride $(C_n H_{2n-1} O)_2 O$.

(Eingegangen am 11. December).

Die zunehmende Kenntniss der Beziehungen zwischen hochmolekularen Fettkörpern und wasserstoffärmeren Verbindungen macht für die Ersteren die genauere Kenntniss der reactionsfähigeren Derivate erwünscht. In diesem Sinne haben wir die Untersuchung der grösstentheils noch unbekanntem oder ungenügend studirten Anhydride der normalen, höheren Fettsäuren in Angriff genommen. Die Darstellung derselben durch Einwirkung von Säurechloriden auf Alkalisalze ist in beliebigem Maassstabe ausführbar, wenn man für Reinheit und vollkommene Trockenheit der Ausgangsmaterialien sorgt.

n-Heptylsäureanhydrid, $(C_7 H_{13} O)_2 O$. Heptylchlorid, das unter 15 mm Druck bei 68° siedet, wird durch wiederholte Rectification von den letzten Spuren Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff leicht befreit; heptylsaures Natrium, aus äquivalenten Mengen Säure und Natrium in alkoholischer Lösung, wird im Vacuumexsiccator und sodann im Trockenschrank bei 140° getrocknet und bis zum Gebrauch vor Feuchtigkeit geschützt. Zu 31 Theilen des Natriumheptylats giebt man nicht zu langsam 29.5 Theile Heptylchlorid zu, worauf die Mischung sich erwärmt und verflüssigt, sodass man mittels eines Rührers eine ziemlich homogene Masse erhält, die schliesslich noch einige Stunden unter Umschütteln im Oelbad auf $60-80^\circ$ erhitzt wird. Der Geruch des Säurechlorids ist dann verschwunden und an seine Stelle derjenige des Anhydrids getreten, welches man nunmehr durch Aufnehmen in trockenem Benzol und Filtration vom Chlornatrium trennt und schliesslich rectificirt. Das *n*-Heptylsäureanhydrid ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, ölige Flüssigkeit, die bei 17° schmilzt und unter 15 mm Druck bei 164.5° siedet. Es hat einen eigenthümlichen, ozonähnlichen, indessen keineswegs unangenehmen Geruch. Aus der Luft nimmt es langsam Feuchtigkeit auf unter Rückbildung von Heptylsäure.

0.14265 g Subst.: 0.362 g CO_2 , 0.141 g H_2O .

$(C_7 H_{13} O)_2 O$. Ber. C 69.35, H 10.84.

Gef. » 69.21, » 11.08.

n-Octylsäureanhydrid, $(C_8 H_{15} O)_2 O$. Auf die Reinheit der Ausgangsmaterialien verwendet man dieselben Vorsichtsmaassregeln, wie im vorstehenden Falle. Zur Darstellung des Anhydrids werden 30 Th. Octoylchlorid vom Sdp. 80° unter 12 mm Druck mit 31.2 Th. des scharf getrockneten Natriumcaprylats gut gemischt. Nachdem auch hier Erwärmung und Verflüssigung eingetreten sind, digerirt man noch einige Stunden bei $60-80^\circ$, verdünnt das Reactionsproduct mit der fünffachen Menge Benzol und lässt das Chlornatrium während einiger

Stunden absitzen, worauf man filtrirt und unter vermindertem Druck und unter Schutz gegen die Feuchtigkeit der Wasserluftpumpe rectificirt. η -Octylsäureanhydrid ist eine wasserhelle, schwächer als das vorbeschriebene Anhydrid riechende Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 186° siedet; der Schmelzpunkt wurde vorläufig bei -1° gefunden.

0.170 g Sbst.: 0.4416 g CO₂, 0.1783 g H₂O.
(C₈H₁₅O)₂O. Ber. C 71.03, H 11.21.
Gef. » 70.84, » 11.76.

η -Nonylsäureanhydrid, (C₉H₁₇O)₂O. Wird aus 20 Theilen Nonoylchlorid und 22 Theilen vollkommen trockenem, nonylsaurem Natrium ganz in der oben beschriebenen Weise gewonnen und durch Rectification an der Wasserluftpumpe gereinigt. Es bildet in der Kälte eine weisse Krystallmasse, die bei 16° schmilzt und unter 15 mm Druck bei 207° unzersetzt siedet.

0.1745 g Sbst.: 0.46285 g CO₂, 0.182 g H₂O.
(C₉H₁₇O)₂O. Ber. C 72.40, H 11.51.
Gef. » 72.34, » 11.69.

η -Laurinsäureanhydrid, (C₁₂H₂₃O)₂O. Bei Mischung von 20 Theilen Laurylchlorid und 22 Theilen scharf getrocknetem Natriumlaurinat tritt ebenfalls noch spontane Erwärmung ein, nach deren Aufhören man einige Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss auf 100° erwärmt. Hierauf verdünnt man die Reaktionsmasse mit der sechsfachen Menge Benzol und filtrirt warm vom Chlornatrium ab, nachdem sich das Letztere möglichst vollständig abgesetzt hat. Hat man nunmehr das Benzol an der Wasserluftpumpe abdestillirt, so ist das hier erreichbare Vacuum nicht mehr genügend, um das Anhydrid ohne Zersetzung zu rectificiren. Man bedient sich daher zu diesem Zwecke für kleinere wie für grössere Mengen der v. Babo'schen Wasserquecksilberluftpumpe. Der Siedepunkt des Laurinsäureanhydrids lag für eine Probe, welche in dem von Krafft und Weilandt benutzten Apparate destillirt wurde, bei 166° (Steighöhe für die Dämpfe ca. 65 mm). Das so gereinigte Anhydrid ist eine weisse, ziemlich harte Krystallmasse von sehr schwachem Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 41°.

0.1350 g Sbst.: 0.3723 g CO₂, 0.1502 g H₂O.
(C₁₂H₂₃O)₂O. Ber. C 75.30, H 12.15.
Gef. » 75.21, » 12.47.

Myristinsäureanhydrid, (C₁₄H₂₇O)₂O. Zur Darstellung erhitzt man 16.5 Theile des Säurechlorids mit 17 Theilen scharf getrocknetem Natriummyristat, unter Abschluss gegen die feuchte Luft, im Oelbade bis zum Verschwinden des Chloridgeruchs auf 100°. Hierauf lässt man mit der siebenfachen Menge trocknen Benzols bis zum völligen Absitzen des Chlornatriums stehen, filtrirt sodann und

entfernt das Benzol unter Minderdruck. Das in lockerer Form zurückbleibende Anhydrid wird im absoluten Vacuum der Quecksilberpumpe destillirt. Unter den obigen Bedingungen geht es bei vollkommen grünem Kathodenlicht constant bei 198° über und bildet dann eine weisse Krystallmasse, die ohne weitere Reinigung bei 51° schmilzt.

0.1422 g Sbst.: 0.3969 g CO_2 , 0.1649 g H_2O .

$(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O})_2\text{O}$. Ber. C 76.61, H 12.44.

Gef. » 76.12, » 12.99.

Palmitinsäureanhydrid, $(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O})_2\text{O}$. Da dieses Anhydrid auch im vollständigen Vacuum nicht mehr unzersetzt flüchtig ist, so empfiehlt es sich, auf die Reinheit und Trockenheit der Ausgangsmaterialien die möglichste Sorgfalt zu verwenden. Nachdem man 31.5 Theile Natriumpalmitat und 30.5 Theile frisch destillirtes Säurechlorid innig vermischt und unter langsamer Temperatursteigerung 3 Stunden auf 120° erhitzt hat, giesst man die Masse in die siebenfache Menge Benzol und verfährt wie in den anderen Fällen. Nach dem Verjagen des Benzols unter Minderdruck erscheint der Rückstand als lockere und blendend weisse Masse, die nach dem Umschmelzen eine ziemliche Härte annimmt. Das vorliegende, so dargestellte Präparat besass nahezu den Schmelzpunkt der Palmitinsäure selbst.

0.15705 g Sbst.: 0.44675 g CO_2 , 0.1845 g H_2O .

$(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O})_2\text{O}$. Ber. C 77.64, H 12.66.

Gef. » 77.58, » 13.16.

Zu der Darstellung dieser Anhydride ist noch zu bemerken, dass man grössere Quantitäten nicht unnöthig einer länger fortgesetzten Destillation, welche der Reinheit des Präparates zuletzt doch schaden kann, unterwerfen wird. Es ist dann vielmehr zweckmässig, die Vacuumdestillation zur Entfernung anhaftender kleiner Säuremengen mit Vortheil zu benutzen, und von dem Rückstand eine Probe auf seinen constanten Siedepunkt und seine Eigenschaften zu prüfen.

Phenylheptadecylensäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{30} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Zur Prüfung der Frage, in wie weit sich diese leicht darstellbaren Anhydride als Reagentien nach Art des viel benutzten Essigsäureanhydrids verwenden lassen dürften, wurde die Synthese eines sehr hohen Homologons der Zimmtsäure versucht, wie es bei der Condensation von Benzaldehyd und Palmitinsäure entstehen muss. Da sich diese Synthese bei Innehaltung der erforderlichen Versuchsbedingungen unschwer ausführen lässt, kann man annehmen, dass die höheren Säureanhydride sich auch noch in manchen anderen Fällen, analog den niederen, mit Erfolg gebrauchen lassen werden.

Zur Darstellung der Phenylheptadecylensäure wurden 6 g bei $150-160^{\circ}$ getrocknetes Natriumpalmitat, 4 g Benzaldehyd und 20 g

Palmitinsäureanhydrid in ein Rundkölbchen gebracht, dessen aufgesetztes Kühlrohr gegen die Luftfeuchtigkeit durch ein Chlorcalciumrohr geschützt war. Das Erhitzen geschah während 36 Stunden in Wood'scher Legirung, bei 85° beginnend, unter allmählicher Steigerung bis auf 170°. Die Masse, welche den Geruch nach Benzaldehyd noch nicht ganz verloren hatte, wurde heiss in Wasser gegossen und damit bis zum Verschwinden des Benzaldehyds gekocht. Etwas noch vorhandenes Palmitinsäureanhydrid wurde durch verdünnte Kalilauge verseift und sodann angesäuert. Die ausgeschiedenen Säuren, mit Wasser umgeschmolzen und getrocknet, werden im Vacuum des Kathodenlichts bis zu einer Dampftemperatur von ca. 160° erhitzt, wobei alle Palmitinsäure abdestillirt und ein wenig gefärbter Rückstand hinterbleibt. Diesen krystallisirt man aus tief-siedendem Ligroin wiederholt um und erhält so die Phenylheptadecylensäure in feinen Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt vorläufig zu 87—88° bestimmt wurde. Die Ausbeute betrug etwa 4 g, also gegen 55 pCt. der Theorie. Die Analyse zeigte, dass in der That Phenylheptadecylensäure vorlag.

0.13875 g Sbst.: 0.4075 g CO₂, 0.1355 g H₂O.

C₂₃H₃₆O₂. Ber. C 80.15, H 10.56.

Gef. » 80.10, » 10.94.

Das phenylheptadecylensäure Silber fällt aus einer stark ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat beim Absaugen des Ammoniaks im Vacuumexsiccator als voluminöser Niederschlag aus, den man so lange auswäscht, bis er krystallinisch wird.

0.162 g Sbst.: 0.03885 g Ag.

C₂₃H₃₅O₂ Ag. Ber. Ag 23.92. Gef. Ag 23.98.

Die Phenylheptadecylensäure lässt sich aus Benzaldehyd und Natriumpalmitat auch vermittelt Essigsäureanhydrid darstellen; in diesem Falle ist die Ausbeute jedoch eine sehr mittelmässige, und das Product nicht leicht zu reinigen, woraus sich also ergibt, dass die Anwendung der hochmolekularen Säureanhydride (C_nH_{2n-1}O)₂O zu präparativen Zwecken manchmal nicht nur leicht möglich, sondern auch vortheilhaft ist.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.